




A7

**METHOD FOR EVALUATING DETERIORATION OF PERFORMANCE OF NITROGEN OXIDE OCCLUSION CATALYST**

**Patent number:** JP11324654  
**Publication date:** 1999-11-26  
**Inventor:** STREHLAU WOLFGANG DR; MUSSMANN LOTHAR DR; GOEBEL ULRICH  
**Applicant:** DEGUSSA HUELS AG  
**Classification:**  
- **international:** F01N3/20; F01N3/08; F01N3/24; F01N3/28; F01N9/00; F02D41/04; F02D41/14  
- **europaean:**  
**Application number:** JP19990105729 19990413  
**Priority number(s):**

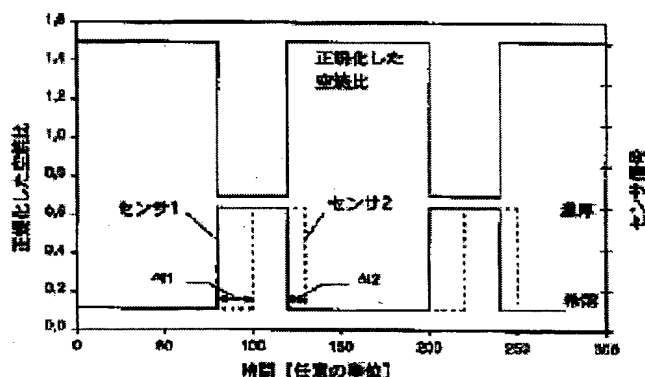
Also published as:

 EP0950801 (A1)  
 US6216449 (B1)  
 DE19816175 (A1)

**Abstract of JP11324654**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make it possible to evaluate the deterioration of performance of a double functional occlusion catalyst by measuring a time difference during a change in air ratios on the upstream and downstream of the occlusion catalyst to evaluate its occlusion functions.

**SOLUTION:** Oxygen sensors 1, 2 are severally arranged in exhaust gas pipes on the upstream and downstream sides of an occlusion catalyst. A signal from the sensor 1 follows the change of an air-fuel ratio through an engine electronic system, but a signal from the sensor 2 is influenced by the occlusion characteristics of the catalyst. An elapsed term  $\Delta t_1$  until the recording of reduction component by the sensor 2 depends upon the rate of the quantity of a nitrogen oxide occluded in the occlusion catalyst and oxygen occlusion component contained in a test piece. After the end of a thick mixture stage, the air-fuel ratio increases in value more than 1. But the sensor 2 indicates a value smaller than a stoichiometrical air-fuel ratio on the downstream side of the catalyst for a specified time  $\Delta t_2$ . Since a time interval  $\Delta t_2$  depends only upon the oxygen occlusion capacity of the catalyst, the oxygen occlusion function of the catalyst can be evaluated by measuring the above time.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-324654

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
F 0 1 N 3/20		F 0 1 N 3/20 C
3/08		3/08 A
3/24		3/24 R
3/28	3 0 1	3/28 3 0 1 C
9/00		9/00 Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L 外国語出願 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平11-105729	(71) 出願人	599025097 デグサーヒュルス アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国、デー45764 マルル、 パウルーパウマンーストラーセ、1
(22) 出願日	平成11年(1999) 4月13日	(72) 発明者	ヴォルフガング シュトレーラウ ドイツ連邦共和国 グロースクロッツェン ブルク オーバーヴァルトシュトラーセ 12
(31) 優先権主張番号	1 9 8 1 6 1 7 5 . 1	(72) 発明者	ローター ムスマン ドイツ連邦共和国 オッフエンバッハ ル ートヴィッヒシュトラーセ 11
(32) 優先日	1998年 4月14日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外 3 名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物吸蔵触媒の性能劣化を評価する方法

(57) 【要約】

【課題】 窒素酸化物吸蔵触媒の性能劣化を評価する方法を提供する。

【解決手段】 吸蔵触媒の固有の特性をチェックするために、排気ガスの空燃比を希薄から濃厚に切換え、かつ窒素酸化物の完全な脱着のために必要な時間を越えて、少なくとも濃厚な排気ガスがちょうど触媒を通過するまで濃厚段階を延長し、かつ第1の切換えと濃厚な排気ガスの突破までの間に生じる時間間隔 $\Delta t_1$ 、及び再び濃厚から希薄運転に切換えた後に、第2の切換えと触媒を通る酸素の通過との間に生じる時間間隔 $\Delta t_2$ を測定し、かつ触媒の酸素吸蔵機能と窒素酸化物吸蔵機能の分離した評価のために時間差 $\Delta t_1$ 及び $\Delta t_2$ を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素酸化物吸蔵機能及び酸素吸蔵機能を有し、かつ希薄から濃厚まで排気ガス中の空燃比の周期的な変動によって動作し、その際、希薄段階の間に窒素酸化物を吸蔵し、かつ濃厚段階の間に窒素酸化物を脱着しかつ変換する窒素酸化物吸蔵触媒の性能劣化を評価する方法において、吸蔵触媒の固有の特性をチェックするために、排気ガスの空燃比を希薄から濃厚に切換え、かつ窒素酸化物の完全な脱着のために必要な時間を越えて、少なくとも濃厚な排気ガスがちょうど触媒を通過するまで濃厚段階を延長し、かつ第1の切換えと濃厚な排気ガスの突破までの間に生じる時間間隔 $\Delta t_1$ 、及び再び濃厚から希薄運転に切換えた後に、第2の切換えと触媒を通る酸素の通過との間に生じる時間間隔 $\Delta t_2$ を測定し、かつ触媒の酸素吸蔵機能と窒素酸化物吸蔵機能の分離した評価のために時間差 $\Delta t_1$ 及び $\Delta t_2$ を使用することを特徴とする、窒素酸化物吸蔵触媒の性能劣化を評価する方法。

【請求項2】 濃厚段階を、新鮮な触媒を有する触媒を通る濃厚排気ガスの第1の通過までの時間間隔と比較して、1.0～1.0の係数だけ延長する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 濃厚混合段階の間における標準化された空燃比を0.99と0.7の間に調節する、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 デュアルラムダセンサ又は線形ラムダセンサによって測定した、機関制御システムが空燃比を切換えるそれぞれの時間と、空燃比が触媒の下流において変化するそれぞれの時間との差から時間差 $\Delta t_1$ 及び $\Delta t_2$ を判定する、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 時間差 $\Delta t_1$ 及び $\Delta t_2$ を判定するために、触媒の上流及び下流における空燃比の変化をそれぞれデュアルラムダセンサによって検出する、請求項3に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素酸化物吸蔵機能及び酸素吸蔵機能を有し、かつ窒素酸化物を吸着する1より大きい空燃（空気／燃料）比（吸収段階）から窒素酸化物を脱着しかつ変換する、1より小さい標準化された空燃比（脱着段階）までの排気ガス中の標準化された空燃比の周期的な変動によって動作する、窒素酸化物吸蔵触媒の性能劣化を評価する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒素酸化物吸蔵触媒は、とくに希薄運転内燃機関からの排気ガスを処理するために開発された。希薄運転ガソリン機関、いわゆるリーンバーンエンジン、及びディーゼル機関は、希薄運転内燃機関のグループに属する。とくにガソリンの直接噴射によるリーンバーンエンジンは、化学量論的に運転する内燃機関と比較

して、25%までの理論的な燃料節約を可能にするので、車両製造分野にますます使用される。

【0003】窒素酸化物吸蔵触媒は、酸化する排気ガス条件下で、すなわち希薄条件において、広い温度範囲にわたって窒素酸化物を吸蔵する能力を有する。それ故に、この運転モードは以下において吸着段階とも称する。

【0004】吸蔵触媒の吸蔵容量は制限されているので、これはときどき再生しなければならない。そのために、機関に供給される空気燃料混合物の標準化された空燃比、ひいてはまた機関から出る排気ガスの標準化された空燃比は、短い期間の間に1より下の値に低下せしめられる。これは空気燃料混合物の又は排気ガスの濃厚化とも称する。それ故に、還元状態は、この短い濃厚化段階の間に吸蔵触媒への入口の上流における排気ガス内に存在する。

【0005】濃厚化段階の間の還元条件において、吸蔵された窒素酸化物は放出され、かつ吸蔵触媒において窒素に還元され、通常のスリーウェイ触媒におけるものと同様に、一酸化炭素、炭化水素及び水素の同時の酸化が行なわれる。吸蔵触媒のこの動作モードは、以下において脱着及び変換段階とも称する。吸蔵触媒、酸素センサ及び機関電子システムのシステム全体の適正な動作により、脱着段階の間に吸蔵触媒の下流に、ほぼ化学量論的な状態が支配的である、すなわち吸蔵触媒の上流に過剰に存在する炭化水素及び一酸化炭素は、解放された窒素酸化物によって吸蔵触媒において酸化される。

【0006】吸着段階の期間は典型的にはほぼ30～100秒間持続する。脱着段階の期間は、実質的にそれより短く、かつわずかに数秒より短い範囲（1～10秒）内にある。

【0007】窒素酸化物吸蔵触媒の動作モード及び組成は、例えばヨーロッパ特許第0560991号明細書に開示されている。これらの触媒は吸蔵成分としてアルカリ金属（カリウム、ナトリウム、リチウム、セシウム）、アルカリ土類金属（バリウム、カルシウム）又は希土類金属（ランタン、イットリウム）のグループからの少なくとも1つの成分を含んでいる。吸蔵触媒は、触媒的に活性の元素として、白金を含んでいる。酸化排気ガス条件下で、すなわち希薄運転において、吸蔵成分は排気ガス中に含まれる窒素酸化物を硝酸塩の形で吸蔵する。しかしながら、このことが起こるためには、機関の構造及びその運転モードに依存してそのほぼ50～90%が一酸化窒素として存在する窒素酸化物は、まず第1に窒素酸化物に酸化されなければならない。このことは、吸蔵触媒における白金成分において行なわれる。

【0008】前記の成分に加えて、窒素酸化物吸蔵触媒は酸素吸蔵成分も含んでいる。この場合、窒素酸化物の吸蔵に加えて、通常のスリーウェイ変換器触媒の機能を引受けることができる。セリウム酸化物はほとんどの部

分が酸素吸蔵成分として使用される。その際窒素酸化物吸蔵触媒は、その窒素酸化物吸蔵機能に加えて、酸素吸蔵機能も有するので、これは二重機能を有する。

【0009】現代の排気ガス処理方法に関連した重要な問題は、もはや正確に動作しなくなった触媒の交換を容易にするために、使われた触媒の性能劣化を評価することにある。これは、その窒素酸化物吸蔵容量が一方において燃料中の硫黄の存在によってかつ他方において熱応力によって損害を受けることがある窒素酸化物吸蔵触媒にも当てはまる。硫黄のための中毒は一般に高めた温度で解消することができるが、一方熱損傷は不可逆的なプロセスである。

【0010】二重機能吸蔵触媒においては、基本的に両方の吸蔵機能が中毒によりかつ熱効果により損傷を受けることがある。しかし、一方の機能の損傷は必ずしも他方の機能の損傷に起因するものではない。

【0011】窒素酸化物及び酸素は両方とも酸化成分なので、これらの効果は互いに明確に分離することができず、それにより触媒をチェックの際に誤った診断を生じることがある。このために、互いに無関係に2つの吸蔵機能の固有の機能を評価できるようにするための根本的な必要性が存在する。

【0012】ヨーロッパ特許出願公開第0690213号明細書は、窒素酸化物吸蔵触媒又はスリーウェイコンバータ触媒の損傷の程度を判定することができる排気ガス処理装置を記載している。そのために、その出力信号が排気ガスの空燃比に比例する酸素センサは、窒素酸化物吸蔵触媒又はスリーウェイコンバータ触媒の下流に配置されている。窒素酸化物吸蔵触媒又はスリーウェイコンバータ触媒の損傷を判定するために、燃料混合物中の空燃比はときどき希薄から濃厚へ又は濃厚から希薄へ変更される。空燃比の変更を伴う動作期間の間に、すでに触媒に生じた損傷は酸素センサからの出力信号のピーク値から判定される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】二重機能窒素酸化物吸蔵触媒をチェックする方法は、前記の公開明細書には開示されていない。したがって、本発明の課題は、2つの吸蔵機能を分離してチェックすることができる、二重機能の吸蔵触媒の性能劣化を評価する方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】この課題は、窒素酸化物吸蔵機能及び酸素吸蔵機能を有し、かつ希薄から濃厚まで及び逆に排気ガス中の空燃比の周期的な変動によって動作し、その際、希薄段階の間に窒素酸化物を吸蔵し、かつ濃厚段階の間に窒素酸化物を脱着しかつ変換する、窒素酸化物吸蔵触媒の固有の機能を評価する方法によって解決される。該方法は、吸蔵触媒の固有の特性をチェックするために、排気ガスの空燃比を希薄から濃厚に切

換え、かつ窒素酸化物の完全な脱着のために必要な時間を越えて、少なくとも濃厚な排気ガスがちょうど触媒を通過するまで、濃厚段階を延長し、かつ第1の切換えと濃厚な排気ガスの突破までの間に生じる時間間隔 $\Delta t_1$ 、及び再び濃厚から希薄運転に切換えた後に、第2の切換えと触媒を通る酸素の通過との間に生じる時間間隔 $\Delta t_2$ を測定し、かつ触媒の酸素吸蔵機能と窒素酸化物吸蔵機能の分離した評価のために時間差 $\Delta t_1$ 及び $\Delta t_2$ を使用すること特徴とする。

【0015】それ故に、本発明によれば、二重機能触媒の2つの吸蔵機能を、吸蔵触媒の上流及び下流における空燃比における変化の間の時間差を測定することによってチェックする。希薄から濃厚への空燃比の切換えのときの時間差は、触媒の窒素酸化物及び酸素の吸蔵機能の組合わせ効果によって引き起こされるが、一方濃厚から希薄への空燃比の切換えのときの時間差は、触媒の酸素吸蔵容量だけに依存している。希薄から濃厚へ空燃比を切換えた後に、窒素酸化物は、排気ガス中の還元成分（炭化水素及び一酸化炭素）によって脱着され、かつ吸蔵触媒において変換される。加えて排気ガス中の還元成分は、吸蔵された酸素の消費によって酸化される。したがって窒素酸化物吸蔵成分及び酸素吸蔵成分は、濃厚な排気ガスの存在するところにおいて両方とも空にされる。

【0016】触媒の下流における排気ガスの空燃比は、触媒の上流における空燃比の変化に自発的に追従するのではなく、所定の遅延の後に、吸蔵成分が空になっていない限り、希薄領域に留まっているので、触媒の下流に配置されたデュアルラムダセンサ（dual lambda sensor）がいぜんとして希薄排気ガス組成を検出することになる。窒素酸化物吸蔵成分及び酸素吸蔵成分が空になったときに初めて、炭化水素及び一酸化炭素はもはや変換されない。それから、これらの物質は触媒を通過し、かつ触媒の下流における空燃比は濃厚領域に切り代わる。この時点は、いわゆるデュアルラムダセンサによって簡単な方式で判定することができ、このデュアルラムダセンサからの信号は、1の周辺の狭い空燃比間隔内で突然希薄から濃厚に、又はその逆に変化する。しかしながら、この時点を判定するために、線形ラムダセンサを使用することもできる。プロセスのために適したラムダセンサの動作モードは、Boschの“Kraftfahrttechnisches Taschenbuch”、VDI-Verlag、第20版、1995、第490頁～492頁に記載されている。

【0017】吸蔵された窒素酸化物は、一般に、触媒に吸蔵された酸素が濃厚な排気ガス中の炭化水素によって消費され、又は欠乏するよりも急速に放出される。加えてこれらの脱着速度は、排気ガスの濃度の程度及び排気ガスの温度にも依存する。排気ガスがさらに濃厚になる程、さらに急速に窒素酸化物吸蔵成分、及び酸素吸蔵成分が空になる。同じことは、排気ガス温度の上昇にも当てはまる。本発明による方法のためには、標準化された

空燃比は、濃厚段階の間に0.7~0.99の間隔内に固定することができる。

【0018】ちょうど1より下の標準化された空燃比を選択すると、吸蔵成分が空になることは、標準化された空燃比のためのさらに小さな値によるよりもゆっくりと行なわれる。このことは、時間を測定するときに、さらに高い精度を可能にする。この場合、触媒を通る還元成分の通過は、窒素酸化物吸蔵成分及び酸素吸蔵成分が完全に空になった後だけに起こされるので、測定される時間差 $\Delta t_1$ は2つの吸蔵容量の和を与える。さらに濃厚な場合、窒素酸化物吸蔵成分が急速に空になった後に、吸蔵された酸素によって十分に急速には変換することができない還元成分の余りが存在する。このことは、酸素吸蔵成分が完全に空になる前に、触媒を通る還元成分の通過を引起す。この場合、測定される時間差は、窒素酸化物に対する吸蔵容量及び酸素に対するいくらかの吸蔵容量からなる。

【0019】触媒のチェックは、機関の特殊な運転条件により、すなわち濃厚段階の間の定義された排気ガス温度及び標準化された空燃比により行なうと有利である。濃厚段階の期間にわたって固定の値が選択され、これは新鮮な吸蔵触媒の場合における選ばれた運転条件において触媒を通る濃厚排気ガスの第1の通過までに測定される時間間隔よりも係数1.0~1.0だけ大きい。触媒チェック手順の間の定義された運転条件は、触媒における酸素吸蔵容量の同じ割合が、常にテストにおいて含まれることを保証する。

【0020】前記の係数は、この時間内に還元成分によって空にされた酸素吸蔵の一部が、触媒の支障ないテストのために必要な値に正確に対応しているように選択すると有利である。

【0021】希薄から濃厚へ空燃比を切換えるときに、

$$\Delta t_2 = c \cdot K_{O_2}$$

比例定数 $c$ は酸素吸蔵成分が空になる速度を示し、一方定数 $c$ は酸素吸蔵成分が再充填される速度の尺度であ

$$a \cdot K_{NO_x} = \Delta t_1 + (b/c) \cdot \Delta t_2 \quad (iii)$$

方程式(iii)における比 $(b/c)$ は、触媒テストの間に機関に対して選ばれた材料及び運転条件に依存している。これは予備的な試験において決定することができる。したがって、窒素酸化物吸蔵及び酸素吸蔵機能が同時に存在する場合でさえ、方程式(ii)及び(iii)は、 $\Delta t_1$ 及び $\Delta t_2$ の測定により2つの機能の分離した評価を可能にする。

【0024】時間差 $\Delta t_1$ 及び $\Delta t_2$ は多数の異なった方法で決定することができる。したがって、機関における制御システムが空燃比を切換えるそれぞれの時点、及びデュアルラムダセンサ又は線形ラムダセンサによって測定される触媒の下流における空燃比が変化するそれぞれの時点における差から時間差 $\Delta t_1$ 及び $\Delta t_2$ を決定する可能性が存在する。このようにして測定される時間差

窒素酸化物及び酸素の貯蔵を空にすることは、濃厚段階の完了の後に酸素貯蔵の充填と対立する。そこで、希薄から濃厚に切換えるときと同様に、濃厚から希薄に切換えた後にも、触媒の下流における空燃比は、触媒の上流における空燃比に自発的に追従するわけではない。空燃比は、希薄排気ガスにおける酸素の過剰がこの時に第1に酸素吸蔵を充填するために利用されるので、初期には濃厚領域に留まる。したがってさらに、触媒の下流に配置されたデュアルラムダセンサは濃厚な排気ガスをも表示する。酸素吸蔵成分が充填された後にだけ、触媒を通る酸素の顕著な通過が存在し、かつデュアルセンサにより行なわれる測定の場合、排気ガス組成に検出可能な変化が存在する。濃厚段階の最後と、触媒を通る酸素の通過との間に測定される時間差 $\Delta t_2$ は、テストに含まれる酸素吸蔵容量の一部の尺度である。触媒の酸素吸蔵容量が硫黄による中毒のため又は熱損傷のために、この値より下に低下すると、このことは $\Delta t_2$ の減少により明らかであり、かつ選択的に触媒を交換する信号をトリグすることができる。

【0022】 $\Delta t_1$ 及び $\Delta t_2$ について下に示す方程式は、窒素酸化物吸蔵機能及び酸素吸蔵機能を分離して評価するために使用することができる：

$$\Delta t_1 = a \cdot K_{NO_x} + b \cdot K_{O_2} \quad (i)$$

この方程式において、 $a$ 及び $b$ は比例定数である。 $K_{NO_x}$ 及び $K_{O_2}$ は、窒素酸化物及び酸素に対する触媒の吸蔵容量である。

【0023】方程式(i)は、 $\Delta t_1$ が両方の吸蔵容量に依存することの発見を表わしている。2つの吸蔵容量の効果が $\Delta t_1$ の測定だけでは互いに分離できないことは全く明白である。それ故に、もう1つの測定として $\Delta t_2$ の判定を使用する。 $\Delta t_2$ は酸素吸蔵容量だけに依存している：

$$(ii)$$

る。方程式(i)及び(ii)から窒素酸化物吸蔵成分の容量は、次のように与えられる：

$$(iii)$$

は、機関と吸蔵触媒との間に長い排気ガス管が存在する場合、排気ガスが機関から触媒までに通過するための時間に関して修正しなければならない。その代わりに、触媒の上流及び下流における空燃比の変化は、それぞれ時間差を決定するためにデュアルラムダセンサによって検出することができる。

【0025】

【実施例】次に、本発明を図1及び3を利用してさらに詳細に説明する。

【0026】図1は、本発明による方法を実施するために適当である排気ガス処理ユニット1の構成を示す。2はその機能を規則的にチェックしようとする吸蔵触媒を示す。これは排気ガス処理ユニットにおけるハウジング内に組込まれている。酸素センサ(センサ1)は、排気

ガスの流れの方向に関して触媒の上流における排気ガスパ管内に導入されている。窒素酸化物触媒の下流に第2の酸素センサ（センサ2）が配置されている。この例において両方のセンサは、デュアルラムダセンサである。

【0027】図2は、吸蔵触媒の上流において機関電子システムによって負わされた標準化された空燃比の変化、及び触媒の上流におけるセンサ1及び触媒の下流におけるセンサ2からの信号を示す。センサ1からの信号は機関電子システムによってあらかじめ決められた空燃比の変化に追従するが、一方センサ2からの信号は触媒の吸蔵特性によって実質的に影響を受ける。

【0028】空燃比はほとんどの運転期間において1より大きな値（ここでは1.5）を有する。この希薄運転段階において、触媒の窒素酸化物吸蔵機能によって触媒に窒素酸化物が吸蔵され、かつ触媒の酸素吸蔵機能によって酸素が吸蔵される。

【0029】所定の時間の後に、触媒における酸素吸蔵は充填され、かつ再生しなければならない。そのために、空燃比は機関電子システムによって1より小さな値（ここでは0.7）に低下せしめられる。したがって、触媒の上流におけるセンサ信号は相応して変化する。この時に還元する排気ガスに基づき、吸蔵触媒に吸蔵された窒素酸化物は分解されかつ脱着され、触媒に吸蔵された酸素は排気ガスの還元成分の酸化において消費される。このプロセスの最適な調節の場合、触媒から出た排気ガスはほぼ化学量論的な組成を有する。したがって、センサ2はそのセンサ信号の変化を表示しない。

【0030】吸蔵触媒の正常動作の間に、機関電子システムによる空燃比の減少は、吸蔵触媒が完全に再生されたときに終了する。センサ1に対するセンサ信号は、この変化にしたがって変化するが、一方理想的な場合のセンサ2は全動作サイクルにわたって変化を示さない。しかしながら実際には、脱着プロセスが必要であるよりも長く継続すると、センサ2からの信号にわずかな変化が生じることがある。しかしながら、これらの状態は、長すぎる脱着プロセスは燃料の増加した消費に通じるので、吸蔵触媒の正常動作の間にはできるだけ回避すべきである。

【0031】ときどき、吸蔵触媒の正しい特性は機関電子システムによってチェックしなければならない。本発

明による動作モードは図3に示されている。吸蔵触媒のチェックの間に、空燃比は、純粋な脱着プロセスのために必要であるよりも長い間にわたって1より小さな値に保持されている。濃厚段階は、新鮮な触媒の場合に還元成分がちょうど触媒を通過するために必要な時間より長い固定の期間を有する。それから触媒を通る還元成分の通過は、濃厚段階の間に起こり、かつこのことはセンサ2からの信号の相応する変化を生じる。

【0032】センサ2による還元成分の記録までに経過する期間 $\Delta t_1$ は、吸蔵触媒に吸蔵された窒素酸化物の量、及びテストに含まれる酸素吸蔵成分の割合によって与えられる。

【0033】濃厚混合物段階の終了後に、空燃比は再び1より大きい値に上昇せしめられる。しかし、センサ2はいぜんとして所定の時間 $\Delta t_2$ にわたって触媒の下流において化学量論的な空燃比より小さい値を表示する。それというのも、希薄混合物排気ガス中の酸素は、これが妨害されずに触媒を通過できかつセンサ2からの信号がその初期値に戻る前に、初めに触媒における酸素吸蔵を再充填するために使用されるからである。

【0034】この例によって示したように、時間間隔 $\Delta t_2$ は触媒の酸素吸蔵容量だけに依存する。それ故に、この時間を測定することによって、触媒の酸素吸蔵機能の状態を評価することができる。 $\Delta t_2$ が小さいほど、まだ残っている触媒の酸素吸蔵容量は小さい。

【0035】実際の結果を改善するために、テスト段階を、機関電子システムを正常吸蔵動作に戻す前に、複数の窒素酸化物吸蔵サイクルにわたって繰返す。

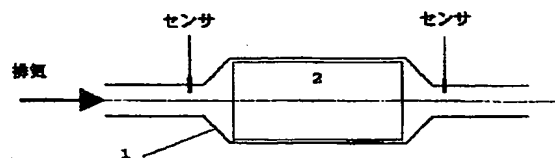
【図面の簡単な説明】

【図1】吸蔵触媒の上流及び下流にデュアルラムダセンサを有する排気ガス処理ユニットを示す図である。

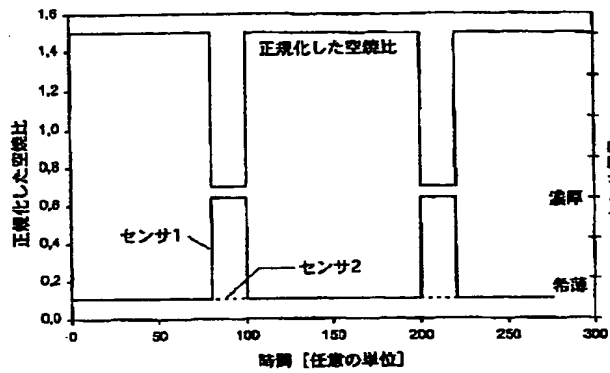
【図2】触媒機能のチェックの間に、吸蔵触媒の上流に負わされた標準化された空燃比入の時間による変化、及びデュアルラムダセンサからの信号における変化を示す図である。

【図3】触媒機能のチェックの間に、吸蔵触媒の上流に負わされた標準化された空燃比入の時間による変化、及び2つのデュアルラムダセンサからの信号における変化を示す図である。

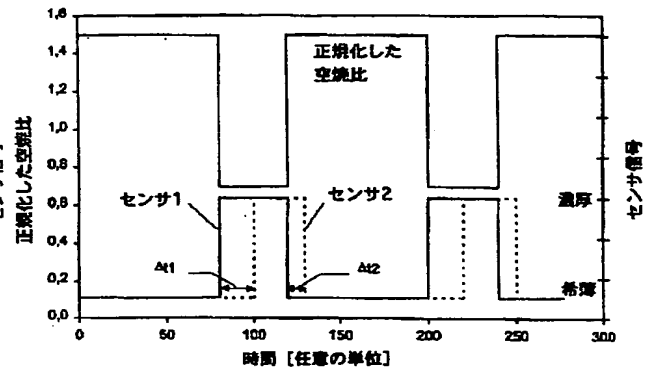
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
F 0 2 D 41/04 3 0 5  
41/14 3 1 0

F I  
F 0 2 D 41/04 3 0 5 Z  
41/14 3 1 0 K

(72)発明者 ウルリッヒ ゲーベル  
ドイツ連邦共和国 ハッターズハイム シ  
ュールシュトラッセ 17

## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

Process for the evaluation of the performance deterioration of a nitrogen oxide storage catalyst

## 2. Claims

1. A process for evaluating performance deterioration of a nitrogen oxide storage catalyst which has a nitrogen oxide storage function and an oxygen storage function and is operated with cyclic perturbation of the air/fuel ratio in the exhaust gas from lean to rich, wherein the nitrogen oxides are stored during the lean phase and the nitrogen oxides are desorbed and converted during the rich phase, characterised in that,  
to check the proper performance of the storage catalyst, the air/fuel ratio of the exhaust gas is switched from lean to rich and the rich phase is extended beyond the time required for complete desorption of the nitrogen oxides until at least the rich exhaust gas passes right through the catalyst and the time interval  $\Delta t_1$  produced between the first switch-over until breakthrough of the rich exhaust gas and, after again switching from rich to lean-running, the time interval  $\Delta t_2$  produced between the second change-over and passage of oxygen through the catalyst are measured and the time differences  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_2$  are used for separate assessment of the oxygen storage function and the nitrogen oxide storage function of the catalyst.
2. A process according to Claim 1, characterised in that  
the rich phase is extended by a factor of 1.0 to 10 as compared with the time interval until the first



passage of the rich exhaust gas through the catalyst with a fresh catalyst.

3. A process according to Claim 2, characterised in that the standardised air/fuel ratio during the rich-mix phase is adjusted to between 0.99 and 0.7.
4. A process according to Claim 3, characterised in that the time differences  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_2$  are determined from the difference between the respective time the engine control system switches the air/fuel ratio and the respective time the air/fuel ratio changes downstream of the catalyst, measured with a dual lambda sensor or a linear lambda sensor.
5. A process according to Claim 3, characterised in that, in order to determine the time differences  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_2$ , the changes in air/fuel ratio upstream and downstream of the catalyst are each detected with a dual lambda sensor.

### 3. Detailed Explanation of the Invention

The present invention relates to a process for evaluating performance deterioration of a nitrogen oxide storage catalyst which has a nitrogen oxide storage function and an oxygen storage function and is operated with cyclic perturbation of the standardised air/fuel ratios in the exhaust gas from air/fuel ratios of greater than 1 (sorption phase) to store the nitrogen oxides to standardised air/fuel ratios of less than 1 (desorption phase) to desorb and convert the nitrogen oxides.

Nitrogen oxide storage catalysts were developed specifically for the treatment of exhaust gases from lean operating internal combustion engines. Lean operating petrol engines, so-called lean-burn engines and diesel engines belong to the group of lean operating internal combustion engines. Lean-burn engines, in particular with direct injection of petrol, are being increasingly used in the vehicle construction sector since they enable theoretical fuel savings of up to 25 % as compared with stoichiometrically operated internal combustion engines.

Nitrogen oxide storage catalysts have the ability to store nitrogen oxides over a wide temperature range under oxidising exhaust gas conditions, that is to say under lean conditions. This operation mode is therefore also called the sorption phase in the following.

Since the storage capacity of a storage catalyst is limited, it has to be regenerated from time to time. For this purpose, the standardised air/fuel ratio of the

air/fuel mixture supplied to the engine and thus also the standardised air/fuel ratio of the exhaust gas leaving the engine is lowered to values below 1 for short periods. This is also called enrichment of the air/fuel mixture or the exhaust gas. Therefore reducing conditions prevail in the exhaust gas upstream of the entrance to the storage catalyst during this short enrichment phase.

Under the reducing conditions during the enrichment phase, the stored nitrogen oxides are released and reduced to nitrogen on the storage catalyst, with simultaneous oxidation of carbon monoxide, hydrocarbons and hydrogen in the same way as in conventional three-way catalysts. This operation mode of the storage catalyst is also called the desorption and conversion phase in the following. With correct functioning of the overall system of storage catalyst, oxygen sensors and engine electronics system, approximately stoichiometric conditions prevail downstream of the storage catalyst during the desorption phase, that is to say the hydrocarbons and carbon monoxide present in excess upstream of the storage catalyst during the desorption phase are oxidised on the storage catalyst by the released nitrogen oxides.

The duration of the sorption phase typically lasts about 30 to 100 seconds. The duration of the desorption phase is substantially shorter and is within the range of less than only a few seconds (1 to 10 seconds).

The mode of operation and composition of nitrogen oxide storage catalysts are disclosed, for example, in EP 0 560 991 B1. These catalysts contain at least one component from the group of alkali metals (potassium, sodium, lithium, caesium), alkaline earth metals (barium, calcium) or rare earth metals (lanthanum, yttrium) as storage

components. The storage catalyst contains platinum as a catalytically active element. Under oxidising exhaust gas conditions, that is under lean operation, the storage components store the nitrogen oxides contained in the exhaust gas in the form of nitrates. For this to occur, however, the nitrogen oxides, about 50 to 90 % of which are present as nitrogen monoxide, depending on the construction of the engine and its mode of operation, first have to be oxidised to nitrogen dioxide. This takes place on the platinum component in the storage catalyst.

In addition to the components mentioned above, the nitrogen oxide storage catalyst also contains oxygen storing components. In this case it can take on the functions of a conventional three-way converter catalyst in addition to storing nitrogen oxides. Cerium oxide is used for the most part as an oxygen storing component. The nitrogen oxide storage catalyst then also has an oxygen storage function in addition to its nitrogen oxide storage function and thus it is bifunctional.

An important problem with modern exhaust gas treatment process is evaluating performance deterioration of the catalysts used in order to facilitate exchanging catalysts which are not working properly anymore. This also applies to nitrogen oxide storage catalysts, the nitrogen oxide storage capacity of which can be damaged on the one hand by sulfur present in the fuel and on the other hand by thermal stresses. Whereas poisoning due to sulfur can generally be reversed at elevated temperatures, thermal damage is an irreversible process.

With bifunctional storage catalysts, in principle both storage functions can be damaged by poisoning and by

thermal effects. Damage to one function, however, does not necessarily imply damage to the other function.

Since nitrogen oxides and oxygen are both oxidising components, their effects cannot be clearly separated from each other, so wrong diagnoses may be made when checking the catalyst. Therefore, there is a fundamental need to be able to assess the proper functioning of the two storage functions independently of each other.

EP 0 690 213 A1 describes an exhaust gas treatment device which is able to determine the degree of damage to a nitrogen oxide storage catalyst or to a three-way converter catalyst. For this, an oxygen sensor, the output signal from which is proportional to the air/fuel ratio of the exhaust gas, is arranged downstream of the nitrogen oxide storage catalyst or three-way converter catalyst. To determine the damage to a nitrogen oxide storage catalyst or three-way converter catalyst, from time to time the air/fuel ratio in the fuel mixture is altered from lean to rich or from rich to lean. During the operating period with an altered air/fuel ratio, the damage already caused to the catalyst is determined from the peak value of the output signal from the oxygen sensor.

A process for checking a bifunctional nitrogen oxide storage catalyst is not disclosed in the document mentioned above. Therefore, the object of the present invention is to provide a process for evaluating the performance deterioration of bifunctional storage catalysts which enables the two storage functions to be checked separately.

This object is achieved by a process for checking the proper functioning of a nitrogen oxide storage catalyst

which has a nitrogen oxide storage function and an oxygen storage function and is operated with cyclic perturbation of the air/fuel ratio in the exhaust gas from lean to rich and back, wherein the nitrogen oxides are stored during the lean phase and the nitrogen oxides are desorbed and converted during the rich phase. The process is characterised in that, to check the proper performance of the storage catalyst, the air/fuel ratio of the exhaust gas is switched from lean to rich and the rich phase is extended beyond the time required for complete desorption of the nitrogen oxides until at least the rich exhaust gas passes right through the catalyst and the time interval  $\Delta t_1$  produced between the first switch-over until breakthrough of the rich exhaust gas and, after again switching from rich to lean running, the time interval  $\Delta t_2$  produced between the second switch-over and passage of oxygen through the catalyst are measured and the time differences  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_2$  are used for separate assessment of the oxygen storage function and the nitrogen oxide storage function of the catalyst.

According to the invention, therefore, the two storage functions of the bifunctional catalyst are checked by measuring the time differences between changes in the air/fuel ratio upstream and downstream of the storage catalyst. Whereas the time difference when switching the air/fuel ratio from lean to rich is caused by the combined effects of the nitrogen oxide and oxygen storage functions of the catalyst, the time difference when switching the air/fuel ratio from rich to lean depends only on the oxygen storage capacity of the catalyst.

After switching the air/fuel ratio from lean to rich, the nitrogen oxides are desorbed by the reductive components in the exhaust gas (hydrocarbons and carbon monoxide) and

are converted on the storage catalyst. In addition, the reductive components in the exhaust gas are oxidised, by consumption of the stored oxygen. The nitrogen oxide storage components and the oxygen storage components are thus both emptied in the presence of rich exhaust gas.

The air/fuel ratio of the exhaust gas downstream of the catalyst does not spontaneously follow the change in air/fuel ratio upstream of the catalyst, but only after a certain delay, and remains in the lean region as long as the storage components have not been emptied so that a dual lambda sensor located downstream of the catalyst would still detect a lean exhaust gas composition. Only when the nitrogen oxide storage components and the oxygen storage components have been emptied are hydrocarbons and carbon monoxide no longer converted. Then these substances pass through the catalyst and the air/fuel ratio downstream of the catalyst changes over to the rich region. This time can be determined in a simple manner with a so-called dual lambda sensor, the signal from which suddenly changes from lean to rich, or vice versa, over a narrow air/fuel ratio interval at round about 1. However, it is also possible to use a linear lambda sensor to determine this time. The mode of operation of lambda sensors suitable for the process are described in "Kraftfahrttechnisches Taschenbuch" from Bosch, VDI-Verlag, 20th edition 1995, pages 490 to 492.

The stored nitrogen oxides are generally released more rapidly than the oxygen stored on the catalyst is consumed by the hydrocarbons in the rich exhaust gas, or is depleted. In addition, these desorption rates also depend on the degree of enrichment of the exhaust gas and the exhaust gas temperature. The more the exhaust gas is enriched, the more rapidly are the nitrogen oxide storage

components and oxygen storage components emptied. The same applies to raising the exhaust gas temperature. For the process according to the invention, the standardised air/fuel ratio may be fixed within an interval between 0.7 and 0.99 during the rich phase.

If a standardised air/fuel ratio of just under 1 is chosen, then emptying the storage components takes place more slowly than with a lower value for the standardised air/fuel ratio. This enables greater accuracy when measuring the time. Passage of the reductive components through the catalyst occurs in this case only after complete emptying of the nitrogen oxide storage components and the oxygen storage components, so that the time difference  $\Delta t_1$  being measured gives the sum of the two storage capacities. In the event of greater enrichment, after rapid emptying of the nitrogen oxide storage components, there is a surplus of reductive components which cannot be converted rapidly enough by the stored oxygen. This leads to passage of the reductive components through the catalyst before the oxygen storage components have been completely emptied. In this case the time difference being measured is composed of the storage capacity for nitrogen oxides and some of the storage capacity for oxygen.

Checking the catalyst is preferably performed with a specific operating condition for the engine, that is with a defined exhaust gas temperature and standardised air/fuel ratio during the rich phase. A fixed value is selected for the duration of the rich phase, this being greater by a factor of 1.0 to 10 than the time interval measured up to the first passage of rich exhaust gas through the catalyst under the selected operating conditions in the case of a fresh storage catalyst. The



defined operating conditions during the catalyst checking procedure guarantees that the same fraction of the oxygen storage capacity in the catalyst is always included in the test.

The factor mentioned above is preferable selected so that the part of the oxygen store emptied by the reductive components in this time corresponds exactly to the value which is required for trouble-free testing of the catalyst.

Emptying of the nitrogen oxide and oxygen stores when switching the air/fuel ratio from lean to rich can be compared with the corresponding filling of the oxygen store after completion of the rich phase. In the same way as when switching from lean to rich, then also after switching from rich to lean the air/fuel ratio downstream of the catalyst does not spontaneously follow the air/fuel ratio upstream of the catalyst. The air/fuel ratio initially remains in the rich region since the oxygen excess in the lean exhaust gas is now used first for filling up the oxygen store. Furthermore, a dual lambda sensor located downstream of the catalyst would thus also indicate a rich exhaust gas. Only after the oxygen storage components have been filled is there a noticeable passage of oxygen through the catalyst and thus, in the case of measurements made with a dual sensor, is there a detectable change in the exhaust gas composition. The time difference  $\Delta t$ , measured between the end of the rich phase and passage of oxygen through the catalyst is a measure of the part of the oxygen storage capacity included in the test. If the oxygen storage capacity of the catalyst drops below this amount due to poisoning with sulfur or due to thermal damage, then this is manifested by a reduction in

$\Delta t_2$  and it may optionally trigger a signal to change the catalyst.

The equations given below for  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_2$  may be used for separate assessment of the nitrogen oxide storage function and the oxygen storage function:

$$\Delta t_1 = a \cdot K_{\text{NOx}} + b \cdot K_{\text{O}_2} \quad (i)$$

In this equation,  $a$  and  $b$  are proportionality constants.  $K_{\text{NOx}}$  and  $K_{\text{O}_2}$  are the storage capacities of the catalyst for nitrogen oxides and oxygen.

Equation (i) reflects the finding that  $\Delta t_1$  depends on both storage capacities. It is quite obvious that the effect of the two storage capacities cannot be separated from each other by measuring  $\Delta t_1$  alone. Therefore the determination of  $\Delta t_2$  is used as a further measurement.  $\Delta t_2$  depends only on the oxygen storage capacity:

$$\Delta t_2 = c \cdot K_{\text{O}_2} \quad (ii)$$

The proportionality constant  $b$  describes the rate of emptying of the oxygen storage components, whereas the constant  $c$  is a measure of the rate at which the oxygen storage components are refilled. From equations (i) and (ii), the capacity of the nitrogen oxide storage components is given as:

$$a \cdot K_{\text{NOx}} = \Delta t_1 + (b/c) \cdot \Delta t_2 \quad (iii)$$

The ratio  $b/c$  in equation (iii) depends on the material and the operating conditions selected for the engine during catalyst testing. It can be determined in

preliminary trials. Equations (ii) and (iii), even with the simultaneous presence of a nitrogen oxide storage function and an oxygen storage function in the storage catalyst, thus enable separate assessment of the two functions by measuring  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_2$ .

The time differences  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_2$  can be determined in a number of different ways. Thus, there is the possibility of determining the time differences  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_2$  from the difference in the respective time the control system in the engine switches the air/fuel ratio and the respective time the air/fuel ratio downstream of the catalyst changes, measured with a dual lambda sensor or a linear lambda sensor. If there is a long exhaust gas pipe between the engine and the storage catalyst, the time differences measured in this way must optionally be corrected for the time for the exhaust gas to pass from the engine to the catalyst. Alternatively, the changes in air/fuel ratio upstream and downstream of the catalyst may each be detected with a dual lambda sensor, in order to determine the time differences.

The invention is now explained in more detail using figures 1 and 3.

Figure 1 shows the layout of an exhaust gas treatment unit (1) such as is suitable for performing the process according to the invention. (2) designates the storage catalyst, the function of which it is intended to check regularly. This is built into a housing in the exhaust gas treatment unit. An oxygen sensor (sensor 1) is introduced into the exhaust gas pipe upstream of the catalyst, with respect to the direction of flow of the exhaust gas. Downstream of the nitrogen oxide storage catalyst is located a second oxygen sensor (sensor 2). In this example both sensors are dual lambda sensors.

Figure 2 shows the change in standardised air/fuel ratio imposed by the engine electronics system, upstream of the storage catalyst, and the signals from sensor 1 upstream of the catalyst and from sensor 2 downstream of the catalyst. The signal from sensor 1 follows the change in air/fuel ratio predetermined by the engine electronics system, while the signal from sensor 2 is substantially affected by the storage properties of the catalyst.

The air/fuel ratio has a value greater than 1 (here 1.5) during most of the operating period. In this lean operating phase, nitrogen oxides are stored on the catalyst by the nitrogen oxide storage function of the catalyst and oxygen is stored by the oxygen storage function of the catalyst.

After a certain time the nitrogen oxide store in the catalyst is filled up and it has to be regenerated. For this, the air/fuel ratio is lowered to a value of less than 1 (here 0.7) by the engine electronics system. Accordingly, the sensor signal upstream of the catalyst changes correspondingly. Due to the now reducing exhaust gas, the nitrogen oxides stored on the storage catalyst are decomposed and desorbed and the oxygen stored on the catalyst is consumed in oxidising the reductive constituents of the exhaust gas. In the event of optimum adjustment of this process, the exhaust gas leaving the catalyst has an approximately stoichiometric composition. Sensor 2 therefore indicates no change in its sensor signal.

During normal operation of the storage catalyst, a reduction in the air/fuel ratio by the engine electronics system terminates when the storage catalyst has been fully regenerated. The sensor signal for sensor 1 changes in accordance with this change, while sensor 2 in the ideal case shows no change over the entire operating cycle. Actually, however, minor changes in the signal from sensor 2 may occur if the desorption process is continued for longer than is required. These conditions, however, should be avoided as far as possible during normal operation of the storage catalyst since too long a desorption process leads to an increased consumption of fuel.

From time to time, the correct performance of the storage catalyst has to be checked by the engine electronics system. The mode of operation according to the invention is shown in figure 3. During checking of the storage catalyst, the air/fuel ratio is held at a value of less than 1 for longer than is required for the pure desorption process. The rich phase has a fixed duration, which is

longer than the time required for the reductive components to pass right through the catalyst in the case of a fresh catalyst. Then passage of the reductive components through the catalyst occurs during the rich phase and this leads to a corresponding change in signal from sensor 2.

The period of time  $\Delta t_1$  which elapses up to recording of the reductive components by sensor 2, is given by the amount of stored nitrogen oxides on the storage catalyst and the proportion of the oxygen storage components included in the test.

After conclusion of the rich-mix phase, the air/fuel ratio is again raised to a value greater than 1. Sensor 2, however, still indicates a less than stoichiometric air/fuel ratio downstream of the catalyst for a certain time  $\Delta t_2$ , since the oxygen in the lean-mix exhaust gas is initially used to refill the oxygen store in the catalyst before it can pass unhindered through the catalyst and the signal from sensor 2 returns to its starting value.

As demonstrated by this explanation, the time interval  $\Delta t_2$  depends only on the oxygen storage capacity of the catalyst. By measuring this time, therefore, an assessment of the condition of the oxygen storage function of the catalyst can be made. The smaller  $\Delta t_2$ , the smaller is the oxygen storage capacity of the catalyst still remaining.

To improve the actual results, the test phase is repeated over several nitrogen oxide storage cycles before switching the engine electronics system back to normal storage operation.

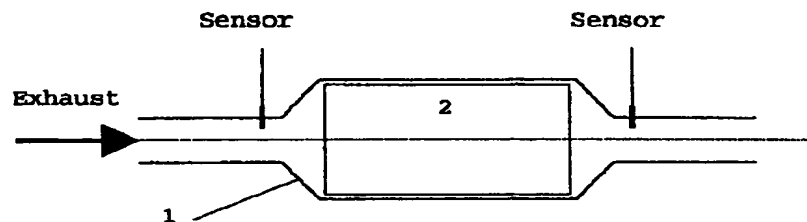
#### 4. Brief Explanation of the Drawings

Figure 1: Exhaust gas treatment unit with a dual lambda sensor upstream and downstream of the storage catalyst.

Figure 2: Change with time of the standardised air/fuel ratio  $\lambda$  imposed upstream of the storage catalyst and the change in signal from two dual lambda sensors under normal operation of a lean-burn engine.

Figure 3: Change with time of the standardised air/fuel ratio  $\lambda$  imposed upstream of the storage catalyst and the change in signal from two dual lambda sensors during checking of the catalyst function.

Figure 1



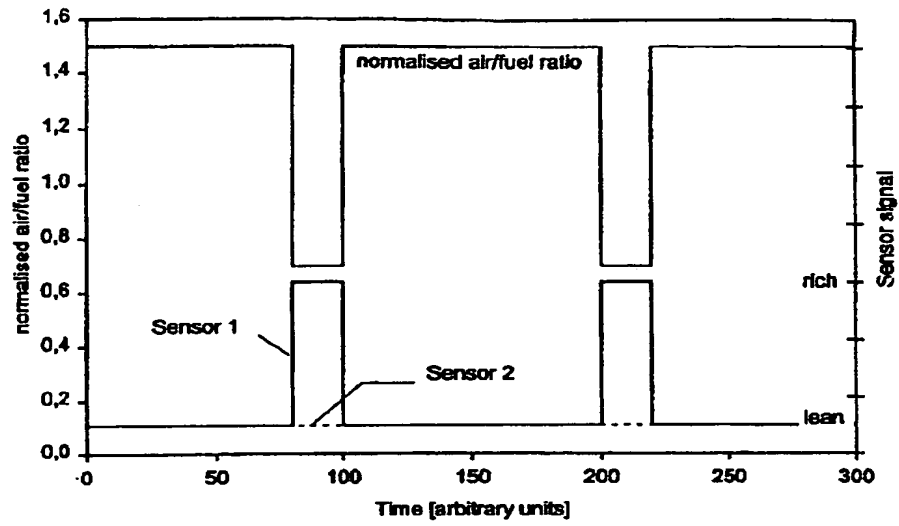
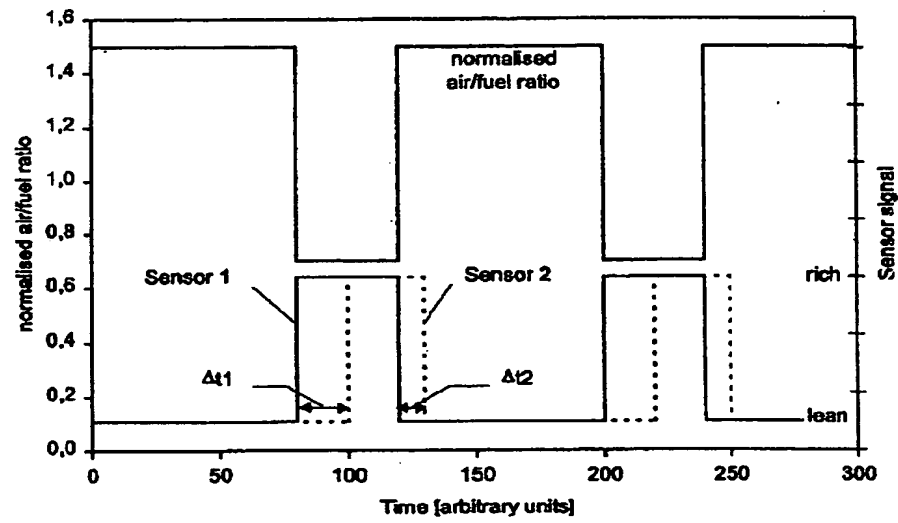
**Figure 2**



Figure 3



**Abstract**

The invention describes a process for evaluating performance deterioration of a nitrogen oxide storage catalyst which has a nitrogen oxide storage function and an oxygen storage function and is operated with cyclic alternation of the air/fuel ratio in the exhaust gas from lean to rich, wherein the nitrogen oxides are stored during the lean phase and the nitrogen oxides are desorbed and converted during the rich phase. The process is characterised in that, to check the serviceability of the storage catalyst, the air/fuel ratio of the exhaust gas is switched from lean to rich and the rich phase is extended beyond the time required for complete-desorption of the nitrogen oxides until at least the rich exhaust gas passes right through the catalyst and the time interval  $\Delta t_1$  produced between the first change-over until breakthrough of the rich exhaust gas and, after again switching from rich to lean running, the time interval  $\Delta t_2$  produced between the second change-over and passage of oxygen through the catalyst are measured and the time differences  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_2$  are used for separate assessment of the oxygen storage function and the nitrogen oxide storage function of the catalyst.